

表 5 某些元素的多次测量结果

元 素	SRM-1632a 测量结果		样 品 测 量 结 果		
			土 壤 深 度 (cm)		
			0—30	30—60	60—180
Na	短寿命测量	856±34	967±32	2562±47	3651±56
	中长寿命测量	893±36	987±39	2395±53	3504±62
K(%)	短寿命测量	0.48±0.06	2.1±0.1	2.7±0.2	2.4±0.2
	中长寿命测量	0.45±0.07	2.2±0.1	2.3±0.1	2.6±0.1
Sc	中长寿命测量	6.4±0.6	16.5±0.9	15.2±1.2	16.2±1.2
	长寿命测量	6.6±0.4	17.4±0.2	15.8±0.2	15.9±0.2

比较快速、准确。测量误差不大于 10%，能满足环境普查中多元素测量的要求。要测量含量较低的 Ag、Cd、Se、Ru 等元素可适当延长辐照时间。由于样品直接辐照测量，减少了溶样，分离等复杂的化学操作，避免了可能引进的试剂、器皿、环境等带来的污染，测量过程中如果能根据半衰期和放射性强度的不同将冷却时间分得再细些，还可以测出更多的元素，如样品中元素成分比较复杂，根据本方法的灵敏度可以测出包括 Au, Ag, Ba, Sb, In, Ca, U, Zn 等 30 多种元素。这就更有利于土壤中各种金属元素（除 Pb 以外）的全面调查，对环境监测和环境质量的综

合评价有一定的意义。对研究土壤中各种金属元素与农作物生长、发育、产量的关系也有一定的指导作用。尤其是给施肥、改良农田土壤，提高产量及改良品种防止病虫害等方面提供了一些参考数据。所以这种方法可在农业、环保等方面得到更广泛的应用。

参 考 文 献

[1] 方栋等, 核技术, 4, 72(1982).
 [2] Germai, M. S. et al., Anal. Chem., 52, 240—245 (1980).

沼气发酵挥发性脂肪酸的气液色谱测定

陈 云 华 任 永 平

(广东省微生物研究所)

沼气发酵的产化产酸阶段主要产物是乙酸和丙酸,其次是甲酸、丁酸、戊酸。Mah 和 Smith 等人指出,自然界中有机物产生的甲烷,大约 70% 是由乙酸分子中的甲基所形成的。丁酸过多则反映发酵池的病态。因此,挥发性脂肪酸的含量是评价沼气发酵有机物降解工艺优劣的重要参数。

气相色谱测定挥发性脂肪酸一般采用直接进样热导检测或用氢焰检测,并将结果和化学酸价比较求出甲酸含量。此外也有采用硫酸甲醇、BF₃ 及重氮甲烷等酯化方法,转化成甲酯化物通过气液色谱测定^[1]。

本实验选用四甲基氢氧化铵(TMAH)作甲酯化剂^[2],在汽化室内热解酯化并采用分析柱加吸附柱,

一次进样能定性、定量分析包括甲酸在内己酸前组份的脂肪酸。

实 验 部 分

一、仪器

1.气相层析仪 103 型层析仪、氦离子化检测器(上海产)。

分析柱 2 米不锈钢柱,内装 10% 聚二乙二醇丁二酸酯的上试 102 硅烷化白色担体(60—80 目)。

吸附柱 1 米不锈钢柱,内装 10% 聚二乙二醇丁二酸酯, 5% 磷酸的上试 102 白色硅烷化担体, 2% 的硼酸。使用时接在分析柱前。

2.操作条件

载气流速 N₂: 30 毫升/分, H₂: 50 毫升/分.
空气: 600 毫升/分.

柱温 110℃. 检测器温度: 120℃. 汽化室温度 ≥340℃.

灵敏度 10⁸, 衰减: 1/1.

二、试剂

1. 标准脂肪酸甲酸(分析纯)、冰醋酸(化学纯)、正丙酸(分析纯)、正丁酸(进口分装)、正戊酸(进口分装)、正己酸(分析纯、内标).

2. 四甲基氢氧化铵 15%.

三、内标校正曲线的绘制

1. 标准溶液 将适量的甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸(内标)移至盛有少量水的 10 毫升容量瓶中加数滴酚酞(指示剂)摇匀后滴加 15% 四甲基氢氧化铵中和至出现桃红色(pH = 7—8)加水至刻度.

按上述方法配制成一定比例的各种酸的系列浓度的标准溶液.

2. 吸取标准溶液注射到汽化器用被测物与内标物峰高比对照组份含量作图, 见图 2.

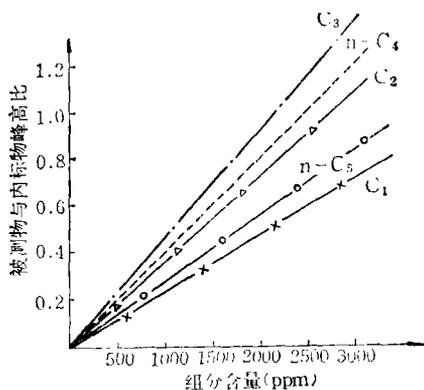


图 1 挥发性脂肪酸内标校正曲线

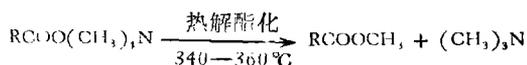
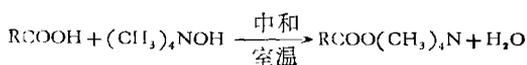
四、沼气发酵液的测定

取一定体积经过离心(4000 rpm, 10 分钟)的沼气发酵液于 10 毫升容量瓶中, 加入正己酸(与配制标准溶液时体积相同, 进行和标准溶液相同的处理后进样.

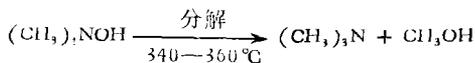
以各组份的相对保留时间定性.

从测定的各组份和内标物的峰高比值便可从内标校正曲线查得各种脂肪酸的含量.

从图 3 中看到甲醇明显地和戊酸重叠, 脂肪酸中和热解酯化反应如下:



剩余的 TMAH 分解为三甲胺和甲醇.



结果和讨论

1. 标准脂肪酸的色谱图见图 2.

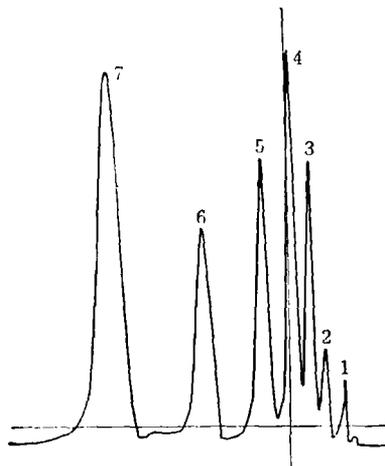


图 2 标准酸色谱图

1. 溶剂 2. 甲酸(0.21)* 3. 乙酸(0.27)
4. 丙酸(0.33) 5. 丁酸(0.44) 6. 戊酸(0.66)
7. 己酸(1) * 括号内均为相对保留时间.

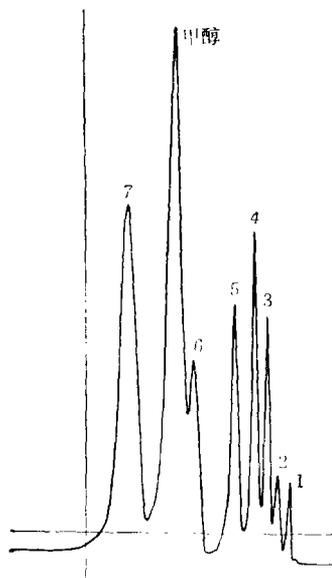


图 3 不加吸附柱标准脂肪酸色谱图

2. 图 3 为不加吸附柱时标准脂肪酸的色谱图。

本实验采用分析柱加吸附柱。热解酯化副产物三甲胺通过吸附柱时被吸附于柱内。另一副产物甲醇和吸附柱内的硼酸起化学反应生成酯而滞后流出,不干扰测定(见图 2)。但是甲醇不能除去只能滞后流出,为此需选择合适的进样量(单个醇的含量不能太高),做完一次样品或几次样品后有足够的时间吹扫系统使甲醇生成的酯全部流出保证正常测定。

3. 汽化室的温度对定量的准确度、分离度影响很大。不同汽化温度下测定的标准酸色谱图见图 4—6 所示,测得的峰高比列于表 1。

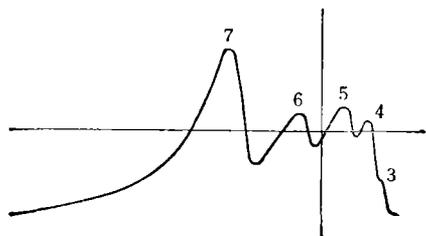


图 4 汽化温度 280°C

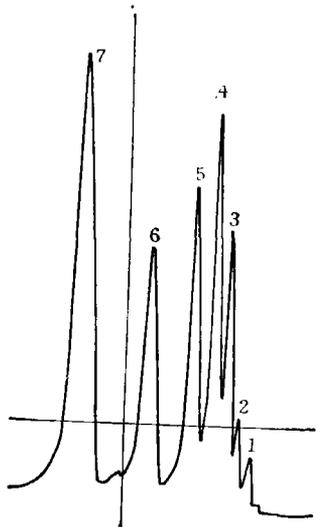


图 5 汽化温度 340°C

从表 1 可看到峰高比随着汽化温度的提高而增大。甲酸盐甲基碳链最短,结合牢固,在较低的汽化温度下(280—320°C)酯化不完全,故峰高比小并呈现拖尾峰形(参看图 4)。汽化室温度达到 340°C 后可满足本测定要求,见图 5。

4. 本方法也适用于污水挥发性脂肪酸测定。

表 1 不同汽化温度测得的峰高比

汽化温度(°C)	280	300	320	340	360	380
甲酸	—	—	—	0.21	0.23	0.22
乙酸	—	0.38	0.60	0.62	0.70	0.70
hi/hs 丙酸	0.57	0.74	0.86	0.89	0.90	0.89
丁酸	0.67	0.66	0.75	0.74	0.75	0.75
戊酸	0.52	0.52	0.59	0.60	0.60	0.61

表 2 C₁—C₅ 酸最低检出量
(进样量 0.2μl, 高阻 10⁸Ω 衰减 1/1)

脂肪酸名称	浓度(ppm)	峰高(毫伏)	最低检出量(ppm)
甲酸	2178	0.08	158
乙酸	2625	0.24	463
丙酸	2490	0.33	246
丁酸	2360	0.24	188
戊酸	2300	0.18	176

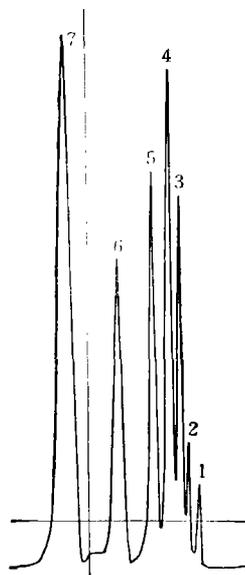


图 6 汽化温度 380°C

5. 脂肪酸最低检出量列于表 2。

参 考 文 献

[1] Maric, L. V., *Anal. Chem.*, **33**, 1512(1961).
 [2] Bailey, J. J. *Anal. Chem.*, **39**, 1485 (1967).
 [3] 吉林化学工业公司研究院, 气相色谱实用手册, 化学工业出版社, 1980.
 [4] 孙传经, 气相色谱分析原理与技术, 化学工业出版社, 1979.